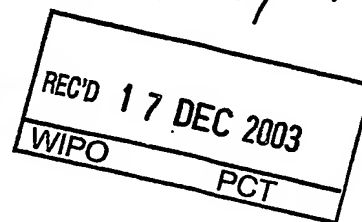


BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 030/001 2003
10/526568031

EP03/09818

BEST AVAILABLE COPY



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 42 080.7

Anmeldetag: 11. September 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
Trostberg/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Katalysator-freien
Herstellung von Cyanophenolen
aus Methoxybenzonitrilen

IPC: C 07 C 255/53

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurka

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Degussa AG

83308 Trostberg

Trostberg, 22. August 2002

Unser Zeichen: S-MS-IPM-PAT

Dr. Krö-hg

DFC 9

Verfahren zur Katalysator-freien Herstellung von Cyanophenolen
aus Methoxybenzonnitrilen

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Katalysator-freien Herstellung von Cyanophenolen.

Ein gängiges, technisch etabliertes und in der Literatur [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, VCH Weinheim, 1988, S.376] eingehend beschriebenes Verfahren zur Herstellung von Phenolen ist die bekannte Umwandlung eines Isopropylaromaten mit Sauerstoff und die nachfolgende Umwandlung zum Phenol und Aceton (Hocksche Phenolsynthese). Nachteilig an diesem Verfahren ist der äquimolare Anfall von Aceton und der hohe Verbrauch von Propen zur Herstellung des Isopropylaromaten. Außerdem sind beliebig substituierte Cyanphenole mit diesem Verfahren nicht darstellbar.

Bei dem schon klassischen Verfahren [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, VCH Weinheim, 1988, S.370] zur Herstellung von Phenolen aus Benzolsulfonsäuren fallen große Mengen an Salzen (Na_2SO_3 , Na_2SO_4) als Koppelprodukt an, so dass das Verfahren aus Umweltgründen in der westlichen Welt nicht mehr verwendet werden kann.

Auch die Herstellung von Phenolen aus Chloraromaten mittels NaOH ist aus der Literatur bekannt und technisch realisiert [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, VCH Weinheim, 1988, S.372], wobei vor allem die notwendigen z. T. drastischen Reaktionsbedingungen und besonders die Temperaturen über 360°C als nachteilig gelten. Eine Übertragung auf substituierte Phenole, wie z. B. Cyanophenole, ist aufgrund der erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht möglich.

Die Herstellung von Cyanophenolen durch den Aufbau der Cyan-Einheit ist ebenfalls gut bekannt und beschrieben. So kann die Cyanofunktion aus den entsprechenden aromatischen Aldehyden mit Hydroxylamin und Hilfsreagenzien oder auch aus Aldehyden mit Ammoniak und

Hilfsreagenzien aufgebaut werden, wofür verschiedenste Verfahren eingesetzt werden. [A. K. Chakraborti et al., Indian Journal of Chemistry, Section B: (2001), 40B(10), 1000-1006.; B. Das et al., Synlett (2000), (11), 1599-1600; G. Lai et al., Synlett (2001), (2), 230-231.; A. R. Bajpai, et al., Synthetic Communications (2000), 30(15), 2785-2791; A. S. Paraskar et al., J. Chem. Res., Synop. (2000), (1), 30-31; A. K. Chakraborti, Tetrahedron (1999), 55(46), 13265-13268; H. M. Kumar et al., Synthesis (1999), (4), 586-587; G. Sabitha et al., Synth. Commun. (1998), 28(24), 4577-4580; E. Wang et al., Tetrahedron Lett. (1998), 39(23), 4047-4050; H. M. Meshram, Synthesis (1992), (10), 943-4; D. Konwar, et al., Tetrahedron Lett. (1990), 31(7), 1063-4; P. Capdevielle et al., Synthesis (1989), (6), 451-2 ; G. Jin et al., (1985), 21(3), 506-8; J. C. Vallejos et al., FR 2 444 028; H. Schlecht, DE 20 14 984].

Wenn diese Verfahren auch teilweise in guten bis sehr guten Ausbeuten resultieren, so ist doch in jedem Fall der Einsatz der teuren aromatischen Aldehyde als nachteilig anzusehen. Des Weiteren ist die Verwendung des sich leicht zersetzenden Hydroxylamins und/oder der Einsatz von Ammoniak und der teuren und meist umweltgefährdenden Hilfsreagenzien notwendig. Die sich anbietende Alternative der Mikrowellenbestrahlung ist technisch anspruchsvoll und auch zu teuer.

Ebenfalls bekannt ist der Aufbau einer Nitril-Funktion aus den entsprechenden Säuren und Ammoniak unter Einsatz wasserentziehender Mittel und bei hohen Temperaturen, wobei allerdings die Rohstoffe und die extremen Reaktionsbedingungen einem breiten Einsatz entgegenstehen.

Literaturbekannt ist auch die Ammonoxidation von Methylphenolen zu den entsprechenden Cyanphenolen [M. V. Landau et al., Applied Catalysis, A: General (2001), 208(1,2), 21-34; A. Martin et al., J. Prakt. Chem. (1990), 332(4), 551-6; H. Bruins Slot, DE 20 37 945], was aber in nur sehr bescheidenen Ausbeuten gelingt. Nachteilig an diesen Verfahren ist neben der niedrigen Ausbeute der hohe Aufwand für die technische Synthese. Gleiches gilt für den Aufbau der Nitril-Funktion aus einer Benzoesäure und Ammoniak oder aus einem Ester und Ammoniak, gemäß nachfolgender

Literaturstellen [R. Ueno et al., EP 74 116; M. Araki et al., JP 53040737; R. Perron, FR 2 332 261; G. Bakassian, M. Lefort, DE 22 05 360; H. Eilingsfeld, E. Schaffner, DE 20 20 866; T. Ichii et al., JP 43029944].

Der Literatur sind auch Hinweise auf die Etherspaltung zur Bildung von Phenolen zu entnehmen [P. R. Brooks et al., Journal of Organic Chemistry (1999), 64(26), 9719-9721]. Bei diesem Verfahren gelten insbesondere die stöchiometrische Verwendung der teuren Rohstoffe Bortrichlorid und der Einsatz grosser Mengen n-Butylammoniumiodid als nachteilig.

Auch Systeme, die speziell zur Spaltung von Allylethern entwickelt wurden, sind im vorliegenden Zusammenhang beschrieben. Hierzu können Systeme aus CeCl_3 und NaI eingesetzt werden [R. M. Thomas et al., Tetrahedron Letters (1999), 40(40), 7293-7294] oder NaBH_4 [R. M. Thomas et al., Tetrahedron Lett. (1997), 38(26), 4721-4724], oder aber elektrochemische Verfahren [D. Franco et al., Tetrahedron Lett. (1999), 40(31), 5685-5688; A. Yasuhara et al., J. Org. Chem. (1999), 64(11), 4211-4213; K. Fujimoto et al., Tetrahedron (1996), 52(11), 3889-96; S. Olivero et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995), (24), 2497-8]. Die letztgenannten Verfahrensvariante ist aber teuer und sie bedarf stets des Einsatzes von Schwermetallen, außerdem ist diese Verfahrensvariante ausschließlich auf die aufwändig zu synthetisierenden Allylether beschränkt.

Die Herstellung von Nitrophenolen aus Nitroaromaten durch Substitution von Wasserstoff mit Hydroperoxidanionen und in Gegenwart von starken Basen ist zwar ein sehr interessantes Verfahren, aber leider beschränkt auf Nitroaromaten; zudem ist der Einsatz von flüssigem Ammoniak und von leicht zersetzbaren und somit gefährlichen Hydroperoxiden notwendig [M. Makosza et al., J. Org. Chem. 1998, 63, 4199-4208]. Zur Herstellung von Cyanphenolen muss die Nitrogruppe aufwändig in eine Cyanogruppe überführt werden.

T. Senba und K. Sakano (JP 09023893) sowie H. Semba et al. beschreiben die enzymatische Synthese von Phenolen [Appl. Microbiol. Biotechnol. 1996, 46, 432-437]. Durch die geringen Raumzeitausbeuten und die langen

Reaktionsdauern kann dieses Verfahren aber nicht wirtschaftlich genutzt werden.

Seit langem bekannt ist auch die Synthese von Phenolen aus Anilinen durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoniumverbindung in Gegenwart von Metallen, besonders Cu-Salzen. Auch wenn mit neueren Arbeiten versucht wurde, das Verfahren zu optimieren [B. C. Gilbert et al., EP 596 684], so führt die Route dennoch stets über eine schwierig zu handhabende Diazoniumverbindung.

Gemäß S. Prouilhac-Cros, et al. würde die Herstellung von Phenolen aus Arylsilanen mit H_2O_2 und stöchiometrischen Mengen Fluorid zu Phenole in guten Ausbeuten führen [Bull. Soc. Chim. Fr. 1995, 132, 513-16]. Das benötigte Arylsilan steht jedoch nicht ausreichend in technischen Mengen zur Verfügung.

Die Synthese von Phenolen aus Arylmethylethern mit Ethanthiolaten ist auf Laboranwendungen beschränkt [J. A. Dodge et al., J. Org. Chem. 1995, 60, 739-41]. Für technische Synthesen ist die Reaktion deshalb ungeeignet, da toxische und übelriechende Schwefelverbindungen anfallen.

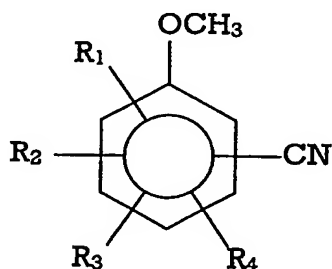
Die Spaltung von Arylmethylethern mit dem System FeO/Eisessig/Sauerstoff ist ebenfalls beschrieben [A. F. Duprat et al., J. Mol. Catal. 1992, 77]. Dieses Verfahren ist auf besonders aktivierte Aromaten beschränkt und ergibt die gewünschten Produkte nur in geringen bis sehr geringen Ausbeuten. Nur geringfügig bessere Ausbeuten bei der Spaltung von Arylmethylethern erhält man mit $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ [G. Adamska, et al., Biul. Wojsk. Akad. Tech. 1980, 29, 93-99]. Die dabei entstehenden grossen Mengen an anorganischem Abfall erlauben keine technische Anwendung des Verfahrens. Auch das in der Literatur beschriebene System AlCl_3/Ni zur Spaltung dieser Ether bietet keinerlei Vorteile, da Temperaturen über 240°C und lange Reaktionszeiten erforderlich sind [H. Kashiwagi, S. Enomoto, Yakugaku Zasshi 1980, 100, 668-71].

Ein sehr aufwändiges Verfahren zur Spaltung Arylmethylethern und zur Herstellung von Hydroxybenzonitril ist die Ummethylierung (bspw. FR 1 565 812), gemäß dem die Umsetzung von Methoxybenzonitril mit dem Na-Salz des Kresols zum Na-Salz von Hydroxybenzonitril und Methoxykresol bei Temperaturen über 200 °C erfolgt. Dieses Verfahren liefert große Abfallmengen und ist in seiner Durchführung sehr aufwändig. Zwar stellen die Arylmethylether prinzipiell gut geeignete Rohstoffe dar, jedoch gestaltet sich die Spaltung des Ethers als sehr schwierig; alternative Spaltungsverfahren stehen nicht zur Verfügung.

Zwar führen alle genannten Verfahren zu den gewünschten Produkten und sie wurden auch bereits für eine große Anzahl unterschiedlichster Anwendungen erfolgreich eingesetzt. Alle diese Verfahren zur Herstellung von Phenolen und speziell von Cyanophenol haben jedoch den Nachteil, dass sie sehr aufwändig in der Durchführung sind, dass teure Rohstoffe eingesetzt werden müssen, dass große Mengen Abfall entstehen oder dass die Ausbeute nur sehr gering ist.

Für die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Katalysator-freien Herstellung von Cyanophenolen zu entwickeln, das die umweltfreundliche und abfallarme Herstellung des gewünschten Produktes mit günstigen Rohstoffen in hohen Ausbeuten erlaubt. Dabei soll insbesondere auf die Verwendung von Schwermetallen, wie beispielsweise beim Einsatz von Metallen als Katalysator üblich, verzichtet werden.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem entsprechendem Verfahren, bei dem ein substituiertes Methoxybenzonitril der allgemeinen Formel (I)



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-8} -Alkoxy-, Aryl-, eine Phenoxy- oder eine weitere Nitrilgruppe

bedeuten, mit einem Alkalialkoholat bei Temperaturen zwischen 80 und 230 °C umgesetzt wird.

Überraschenderweise zeigte sich, dass nicht nur wie angestrebt auf Katalysatoren zur Durchführung der Reaktion vollständig verzichtet werden kann, und dass die Cyanophenole in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten werden, sondern dass damit ein relativ einfach auszuführendes Verfahren zur Verfügung steht, das ohne Probleme im großtechnischen Umfang ohne den Anfall von Nebenprodukten ausgeführt werden kann.

Die Auswahl der aromatischen Rohstoffe ist nicht nur auf einfache Methoxybenzonitrile beschränkt, sondern umfasst vielmehr auch substituierte Methoxybenzonitrile, wobei insbesondere Di-, Tri-, Tetra- oder Pentamethoxybenzonitrile geeignet sind.

Als bevorzugte Alkalialkoholat-Komponente sind Methanolate und darunter insbesondere das Natriummethanolat anzusehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist innerhalb eines relativ breiten Temperaturbereiches durchführbar. Dabei haben sich aber Reaktionstemperaturen als besonders geeignet erwiesen, die zwischen 120 und 200 °C und ganz besonders bevorzugt zwischen 140 und 180 °C liegen.

Typischerweise gelingt die Reaktion am Besten, wenn das molare Verhältnis der Methoxybenzonitril-Komponente zur Alkalialkoholat-Komponente 1 : 0,5 bis 1,5 und besonders bevorzugt 1 : 1,0 bis 1,1 beträgt.

Üblicherweise gelingt das vorliegende Verfahren auch ohne die Gegenwart eines Lösemittels. Allerdings sieht die vorliegende Erfindung auch den Einsatz eines geeigneten Lösemittels vor, wobei dann sowohl polare wie auch unpolare Lösemittel eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt werden C_{1-6} -Alkohole, wie z. B. Methanol, und/oder ein Lösemittel der

Reihe Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Xylol und Methyl-tert.-butylether. Insbesondere eignet sich aus praktischen Gründen und aus Kostengründen die Verwendung von einfachen Alkoholen, wie z. B. Methanol.

Die bevorzugte Reaktion wird üblicherweise durchgeführt, indem die Alkoholat-Komponente in einem Alkohol (beispielsweise Natriummethanolat in Methanol) vorgelegt, anschließend die Methoxybenzonitril-Komponente zugegeben wird, was bevorzugt unter Rühren erfolgt; vorzugsweise sollte dies in einem Autoklaven erfolgen, wobei auf die benötigte Reaktionstemperatur erhitzt wird und diese solange gehalten wird bis der gewünschte Umsatz erreicht ist.

Die Reihenfolge der Zugabe der Einsatzstoffe ist nicht auf diese bevorzugte Sequenz festgelegt. Vielmehr ist die Durchführung der Reaktion auch unter anderer Zugabereihenfolge der einzelnen Komponenten möglich. Die Zugabe der einzelnen Komponenten, insbesondere die Zugabe der Methoxybenzonitril-Komponente zum Alkoholat kann auch während der Reaktion über einen längeren Zeitraum gestaffelt oder aber kontinuierlich erfolgen.

Die benötigten aromatischen Rohstoffe, die Methoxybenzonitrile, können dem Stand der Technik nach auch durch Ammonoxidation in einfacher, umweltfreundlicher und nahezu abfallfreier Weise aus den entsprechenden Methoxytoluolen und in Gegenwart von Ammoniak und (Luft-)Sauerstoff hergestellt werden, was die vorliegende Erfindung als besonders geeignete Verfahrensvariante vorsieht.

Vorgesehen ist auch, dass die Methoxybenzonitril-Komponente nicht isoliert, sondern dass sie im Sinne der Erfindung direkt umgesetzt wird.

Das neue Verfahren gemäß Erfindung erlaubt somit die Katalysator-freie Herstellung von Cyanophenolen aus Methoxybenzonitrilen mit hohen Ausbeuten und garantiert so auch eine geringe Abfallmenge.

Der vorliegende Prozess beschreibt zudem erstmalig einen Prozess zur Herstellung von Cyanophenolen, der von einfachen, kostengünstigen und leicht zugänglichen Rohstoffen ausgeht und unter technisch leicht realisierbaren Bedingungen abläuft.

Beispiele

Beispiel 1

26,6 g wasserfreies 4-Methoxybenzonitril wurden zu 39,6 g 30 %iger methanolischer wasserfreier Natriummethanolat-Lösung gegeben und in einem Autoklaven bei einem Startdruck von 5 bar Stickstoff unter Rühren auf 175 °C erhitzt. Nach 8 Stunden wurde abgekühlt, dann wurden 100 ml Wasser zugegeben und eine nur geringe Menge Feststoff (< 0,1 g) abfiltriert. In der Kälte wurde anschließend zum Filtrat soviel 32 %ige Salzsäure zugegeben bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. Nach 60 min wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen erhielt man auf diese Weise 20 g des Produktes 4-Cyanophenol. (84,1 % d. Th).

Beispiel 2

26,6 g wasserfreies 4-Methoxybenzonitril wurden zu 54 g 30 %iger methanolischer wasserfreier Natriummethanolat-Lösung gegeben und in einem Autoklaven bei 5 bar Stickstoff als Startdruck unter Rühren auf 155 °C erhitzt. Nach 12 Stunden wurde abgekühlt, dann wurden 90 ml Methanol und 80 ml Wasser zugegeben und eine nur geringe Menge Feststoff (< 0,1 g) abfiltriert. In der Kälte wurde anschließend zum Filtrat soviel 32 %ige Salzsäure zugegeben bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. Nach 60 min wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen erhielt man auf diese Weise 20,2 g des Produktes 4-Cyanophenol (84,9 % d. Th).

Beispiel 3

18,8 g wasserfreies 4-Methoxybenzonitril wurden zu 49 g 25 %iger methanolischer wasserfreier Natriummethanolat-Lösung gegeben und in einem Autoklaven bei einem Startdruck von 5 bar Stickstoff als Startdruck unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Nach 8 Stunden wurde abgekühlt und dann wurden 162 ml Wasser zugegeben. In der Kälte wurde dann soviel einer 32 %igen Salzsäure zugegeben bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. Nach 60 min wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen erhielt man 15 g des Produktes 4-Cyanophenol (89,3 % d. Th).

Beispiel 4

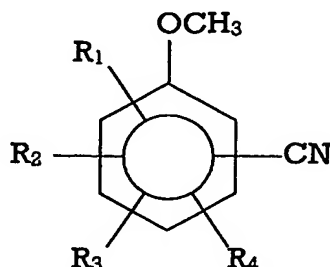
26,6 g wasserfreies 4-Methoxybenzonitril wurden zu 97,2 g 21 %iger ethanolischer wasserfreier Natriummethanolat-Lösung gegeben und in einem Autoklaven unter Rühren auf 160 °C erhitzt. Nach 8 Stunden wurde abgekühlt und dann wurden 162 ml Wasser zugegeben. In der Kälte wurde anschließend zum Filtrat soviel einer 32 %igen Salzsäure zugegeben bis ein pH-Wert von 2 erreicht wurde. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags und nach dem Trocknen erhielt man 4,8 g des Produktes 4-Cyanophenol (19,3 % d. Th).

Beispiel 5

18,8 g wasserfreies 2-Methoxybenzonitril wurden zu 49 g 25 %iger methanolischer wasserfreier Natriummethanolat-Lösung gegeben und bei einem Startdruck von 5 bar Stickstoff in einem Autoklaven unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Nach 8 Stunden wurde abgekühlt und dann wurden 162 ml Wasser zugegeben. In der Kälte wurde anschließend soviel einer 32 %igen Salzsäure zugegeben bis ein pH-Wert von 2 erreicht war. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags und nach dem Trocknen erhielt man 16,8 g des Produktes 2-Cyanophenol (100%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Katalysator-freien Herstellung von Cyanophenolen aus Methoxybenzonitrilen, dadurch gekennzeichnet, dass ein substituiertes Methoxybenzonitril der allgemeinen Formel (I)



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-8} -Alkoxy-, Aryl-, eine Phenoxy- oder eine weitere Nitrilgruppe

bedeuten,

mit einem Alkalialkoholat bei Temperaturen zwischen 80 und 230 °C umgesetzt wird.

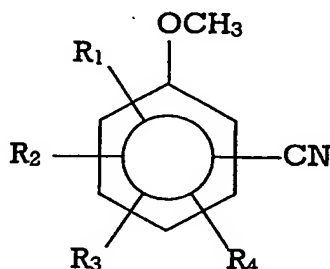
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Methoxybenzonitril-Komponente Di-, Tri-, Tetra- oder Pentamethoxybenzonitrile eingesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalialkoholat ein Methanolat, besonders bevorzugt das Natriummethanolat, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C und besonders bevorzugt zwischen 140 und 180 °C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Methoxybenzonitril-Komponente zur Alkalialkoholat-Komponente 1 : 0,5 bis 1,5 und

besonders bevorzugt 1 : 1,0 bis 1,1 beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es in Gegenwart eines polaren und/oder unpolaren Lösemittels, besonders bevorzugt in Gegenwart eines C₁₋₆-Alkohols, wie z. B. Methanol, und/oder eines Lösemittels der Reihe Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Xylol und Methyl-tert.-butylether durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholat-Komponente in einem Alkohol vorgelegt wird, dann die Methoxybenzonnitril-Komponente zugegeben und bevorzugt unter Rühren erhitzt wird, was besonders bevorzugt in einem Autoklaven erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Methoxybenzonnitril-Komponente durch Ammonoxidation eines Methoxytoluols und in Gegenwart von Ammoniak und (Luft-)Sauerstoff hergestellt wurde.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Methoxybenzonnitril-Komponente direkt ohne Isolierung nach der Ammonoxidation weiter umgesetzt wird.

Zusammenfassung

Beim vorgeschlagenen Verfahren zur Katalysator-freien Herstellung von Cyanophenolen aus Methoxybenzonitrilen werden substituierte Methoxybenzonitrile der allgemeinen Formel (I)



mit einem Alkalialkoholat bei Temperaturen zwischen 80 und 230 °C umgesetzt. Dieses Verfahren, das von einfachen, kostengünstigen und leicht zugänglichen Rohstoffen ausgeht und unter technisch leicht realisierbaren Bedingungen abläuft, ermöglicht die Herstellung von Cyanophenolen mit hohen und zum Teil sogar quantitativen Ausbeuten und garantiert geringen Abfallmengen. Als bevorzugtes Alkalialkoholat wird insbesondere Natriummethanolat bei bevorzugten Temperaturen zwischen 140 und 180 °C eingesetzt. Die Methoxybenzonitril-Komponente kann ggf. durch Ammonoxidation eines Methoxytoluols in Gegenwart von Ammoniak und (Luft-)Sauerstoff hergestellt und direkt weiter umgesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.